

16
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53645

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int. Cl. ⁶
C08F283/06

識別記号
MQU

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願平5-203866	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月18日	(72) 発明者	高木 雅人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	佐伯 卓哉 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	西林 秀幸 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内

(54) 【発明の名称】 水溶性グラフト重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 (メタ) アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体が、高い含有量でポリエーテルにグラフトされ、かつグラフト率が高い水溶性グラフト重合体の製造方法を提供する。

【構成】 本発明は、エチレンオキサイドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1) 40~100mol%および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2) 0~60mol%からなる単量体成分(B)をポリエーテル化合物(A)に対して25wt%以上の量で、重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、100℃以上の温度でグラフト重合反応させることを特徴とする水溶性グラフト重合体の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)40~100mol%および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)0~60mol%からなる単量体成分(B)をポリエーテル化合物(A)に対して25wt%以上の量でグラフト重合して水溶性グラフト重合体を得るに際し、ポリエーテル化合物(A)に単量体成分(B)を重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、100℃以上の温度でグラフト重合反応させることを特徴とする水溶性グラフト重合体の製造方法。

【請求項2】 単量体成分(b2)としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも1つの単量体を使用し、かつ単量体成分(b2)の使用量の半量以上を予めポリエーテル化合物に混合したのち、残部の単量体成分(B)および重合開始剤を添加し、グラフト重合する請求項1記載の水溶性グラフト重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレンオキシドを主成分とするポリエーテルに、(メタ)アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体を、高いグラフト率の、いいかえるとポリエーテルにグラフトしていないモノエチレン性不飽和単量体の重合体が少ない、グラフト重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエーテル化合物に(メタ)アクリル酸をグラフト重合する試みは、現在までにポリウレタン等の種々の用途分野で行われている。例えば、特開昭55-71710号公報には、全仕込量に対し3~15wt%のアクリル酸をポリオキシアルキレン化合物にグラフト重合した重合体とその製造方法が開示されている。しかし、この場合には、得られるグラフト重合体を、ビルダーや無機顔料等の分散剤に用いた場合、カルボン酸量が少なすぎるために、満足な性能が出ないか、また性能を出すためには非常に多くの添加量が必要である。

【0003】また、特開昭59-62614号公報には、少なくとも1つの疎水基を有するポリグリコールエーテルに、グラフト重合体基準で少なくとも20wt%以上の親水性エチレン性不飽和単量体をグラフト重合したグラフト重合体とその製造方法において、水またはトルエンの溶媒を用いる方法、または無溶媒でも反応温度が90℃以下である方法が開示されている。この方法で得られるグラフト重合体のグラフト効率は低く、グラフトしていない重合体が多く存在する。このグラフト重合体をビルダーや無機顔料等の分散剤に用いた場合、満足な性能が出ず、また液体洗剤用のビルダーとして用いた場合、重合体が分離してしまうという問題がある。

【0004】さらに、特開平3-177406号公報にも、水溶媒中で重合して得られる同様のグラフト重合体が開示されている。しかし、開示された水溶媒中でグラフト重合する重合方法は、グラフト効率が悪く、得られる重合体の多くは、グラフトしていないポリカルボン酸であり、上記用途に使用する場合、目的の性能が得られないという問題がある。

【0005】このように従来の技術では、カルボン酸密度が高く、かつグラフト効率が高い、グラフトしていない重合体の少ないグラフト重合体を、容易に製造することはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、(メタ)アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体が、高い含有量でポリエーテルにグラフトされ、かつグラフト率が高い水溶性グラフト重合体の製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を改善し、カルボン酸密度が高く、かつグラフトしない重合体の少ない水溶性グラフト重合体の製造方法について鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

【0008】本発明は、エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)40~100mol%、および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)0~60mol%からなる単量体成分(B)を、ポリエーテル化合物(A)に対して25wt%以上の量でグラフト重合して、水溶性グラフト重合体を得るに際し、ポリエーテル化合物(A)に単量体成分(B)を重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、100℃以上の温度でグラフト重合反応させることを特徴とする製造方法である。

【0009】本発明で用いられるポリエーテル化合物(A)は、エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量200以上のものであり、エチレンオキシド、および他のアルキレンオキシドを、水またはアルコールを開始点として公知の方法で重合することにより得られる。ポリエーテルを得るためのアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の炭素数1~22の1級アルコール；炭素数3~18の2級アルコール；t-ブタノール等の3級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類が例示される。エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドとしては、特に限定はないがプロピレンオキシド、ブチレンオキシドが好ましい。また、エチレンオキシ

イドと共重合可能な他のアルキレンオキシドを、全体として20mol%未満にする必要がある。20mol%以上になると、得られるグラフト重合体のグラフト率が低下する。さらに、ポリエーテル化合物(A)として、上記のようにして得られたポリエーテルのすべての末端、または一部の末端の水酸基を炭素数2~22の脂肪酸、コハク酸、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものも挙げられる。

【0010】また、これらのポリエーテルの分子量は200以上であり、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上である。分子量の上限は、特にないが、好ましくは2000以下であり、ポリエーテルが水酸基を2つ以上有する場合は、6000以下が好ましい。分子量が200より小さいと、グラフトしないポリエーテルが多くなるという問題がある。

【0011】本発明では、ポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)40~100mol%、および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)0~60mol%からなる単量体成分(B)を、ポリエーテル化合物(A)100wt%に対して25wt%以上グラフト重合する必要がある。単量体成分(B)のうち(b1)成分としてアクリル酸を、ポリエーテル化合物(A)100wt%に対して20wt%以上グラフト重合するのが、より好ましい。25wt%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が少なく、各種の性能、例えば多価金属イオンキレート能、分散能等の性能が満足されない。

【0012】(メタ)アクリル酸(b1)と共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)としては、例えばマレイン酸；フマル酸；無水マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸のアルキルエステル類；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸のアルキルエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；酢酸ビニル等の酢酸アルケニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクロレイン、(メタ)アクリルアミド；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができる。これらの中でもグラフト重合体のカルボン酸密度を上げ、多価金属イオンキレート能、分散能を高める点からマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸が好ましい。

【0013】(メタ)アクリル酸(b1)と、共重合可能

な他の単量体成分(b2)に、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも1つを用いる場合、(b2)の半量以上を予めポリエーテル化合物

(A)に混合したのち、残部の単量体成分(B)および重合開始剤を添加し、グラフト重合することが特に好ましい。この方法によりマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸のグラフト重合体への導入率を大幅に向上することができる。

【0014】(メタ)アクリル酸(b1)と、共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)の共重合割合は、(b1)が40~100mol%、(b2)が0~60mol%である。単量体(b2)がカルボキシル基を持たない単量体である場合は、共重合割合は、(b1)が80~100mol%、単量体(b2)が0~20mol%が好ましい。単量体(b2)がカルボキシル基を持たない単量体である場合は、(メタ)アクリル酸が80mol%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が低く、多価金属イオンキレート能、分散能等の性能が満足されるものでない。(b2)がマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体の場合は、(メタ)アクリル酸が40mol%より少なくても、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度の低下をおこさないが、この場合は(メタ)アクリル酸が40mol%より少ないと、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等のグラフト重合体への導入率が低下し、残存する単量体が多くなるという問題がある。

【0015】グラフト重合は、重合開始剤の存在下で、実質的に溶媒を用いずに行われる。

【0016】重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を使用することができるが、有機過酸化物が特に好ましい。

【0017】有機過酸化物として例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルヘキシン等のジアルキルパーオキシド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシアエステル類；n-ブチ

ルー4、4-ビス(1-ブチルパーオキシ)バレエート、2、2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；ジベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類などが挙げられる。

【0018】重合開始剤の量は、特に制限は無いが、モノエチレン性不飽和単量体に対して好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは0.5～10重量%使用する。これより少なくとも多くても、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、重合開始剤はあらかじめポリエーテルに添加しておくこともできるが、モノエチレン性不飽和単量体と同時に添加することもできる。

【0019】グラフト重合は実質的に無溶媒で行われる。水またはアルコール、トルエン等の有機溶剤を用いると、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。開始剤、モノマー添加の為に溶剤を使用する場合には、その量を極力少なく、好ましくは全量に対して5wt%以下にするか、添加後反応系からただちに留去することが好ましい。

【0020】重合温度は100℃以上、好ましくは110℃以上160℃以下で行われる。100℃より低いとポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、160℃より高い温度では、ポリエーテルおよびグラフトポリマーの熱分解が起こるおそれがある。

【0021】グラフト重合の際、ポリエーテル化合物(A)は、その一部または全量を初期に仕込むことが好ましい。また、単量体(b2)に、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸を用いる場合は、単量体(b2)の使用量の半量以上をポリエーテル化合物(A)と共に初期に仕込むことが好ましい。そして、残りの単量体と開始剤を、ポリエーテルを100℃以上に加熱した後、別々に滴下する。この時、ポリエーテル化合物(A)の一部を初期に仕込む場合は、残りのポリエーテル化合物(A)は、開始剤または単量体と混合して滴下することもできる。

【0022】得られた重合体は分散剤、スケール防止剤として、そのまま水やアルコール等の溶剤に溶解して使用することもできるが、塩基を添加して使用することもできる。塩基としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩等の1価金属塩、カルシウム塩等の2価金属塩、アルミニウム塩等の3価金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩を挙げることができる。その際には、溶剤として水が好ましい。

【0023】本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体は、水に難溶性の無機物または有機物の分散剤として良好な性能を発揮する。たとえば、紙コーティングに用いられる重質ないし軽質炭酸カルシウム、クレイ等の無機顔料の分散剤、セメント、石炭などの水スラリー用分散剤として良好な性能を発揮する。その他に

も、冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、バルブ蒸解釜、黒液濃縮釜でのスケール防止の水処理剤、染色助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤にも使用することができる。

【0024】さらに、本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体は、架橋剤で架橋することで吸水性樹脂として使用することができる。本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体はグラフト率が高いため、架橋剤で架橋してなる吸水性樹脂は可溶分が少なく、また、ポリエーテルを主鎖に含むために耐塩性の高い吸水性樹脂が得られる。架橋は公知の方法で行われ特に制限はないが、好ましくはグラフト重合体のカルボン酸と架橋剤の反応で行われる。

【0025】

【実施例】

一実施例1-

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール100重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸50重量部、ジ-1-ブチルパーオキサイド2.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後20分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0026】一実施例2-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール100重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で130℃まで昇温した。次に、温度を130～132℃に保ちながら、アクリル酸66.8重量部、1-ブチルパーオキサイド5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後80分攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。

【0027】一実施例3-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を146～147℃に保ちながら、アクリル酸30重量部、ジ-1-ブチルパーオキサイド0.3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。

【0028】一実施例4-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～152℃に保ちながら、メタクリル酸30重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したメタクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体4のナトリウム塩水溶液を得た。

【0029】-実施例5-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸19重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.7重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体5のナトリウム塩水溶液を得た。

【0030】-実施例6-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール40重量部、マレイン酸20.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～146℃に保ちながら、上記のモノメトキシポリエチレングリコール30重量部をアクリル酸12.9重量部に溶解した溶液と、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体6のナトリウム塩水溶液を得た。

【0031】-実施例7-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、フマル酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～146℃に保ちながら、アクリル酸19重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.7重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体7のナトリウム塩水溶液を得た。

【0032】-実施例8-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部を仕込んで

で、窒素気流下、加熱して溶融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～153℃に保ちながら、アクリル酸29.4重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体8のナトリウム塩水溶液を得た。

10 【0033】-実施例9-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～153℃に保ちながら、アクリル酸23.9重量部とn-ブチルアクリレート6.1重量部の混合溶液、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の90%の中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、室温で攪拌して、グラフト重合体9のナトリウム塩水溶液を得た。

20 【0034】-実施例10-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～151℃に保ちながら、アクリル酸27.4重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体10のナトリウム塩水溶液を得た。

【0035】-実施例11-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸16.2重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融混合させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～151℃に保ちながら、アクリル酸21.4重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2.48重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体11のナトリウム塩水溶液を得た。

【0036】-実施例12-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、無水マレイン酸11.8重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融混合させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150℃～151℃に保ちながら、アクリル

酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体12のナトリウム塩水溶液を得た。

【0037】-実施例13-

温度を140~142℃に保った以外は実施例12と同様にして、グラフト重合体13のナトリウム塩水溶液を得た。

【0038】-実施例14-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で140℃まで昇温した。次に、温度を140~141℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体14のナトリウム塩水溶液を得た。

【0039】-実施例15-

平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコールの代わりに、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコールを用い、温度を140~142℃に保った以外は実施例12と同様にして、グラフト重合体15のナトリウム塩水溶液を得た。

【0040】-実施例16-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、無水マレイン酸11.8重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150℃~152℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、シクロヘキサンパーオキサイド2.4重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体16のナトリウム塩水溶液を得た。

【0041】-実施例17-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で140℃まで昇温した。次に、温度を140~141℃に保ちながら、ベンゾイルパーオキサイド1.4重量部をアクリル酸20.4重量部に溶解した溶液を、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還

流温度で1時間加熱して、グラフト重合体17のナトリウム塩水溶液を得た。

【0042】-実施例18-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量3000のエチレンオキサイド/プロピレンオキサイドランダム共重合体(90/10モル比)70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145~147℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体18のナトリウム塩水溶液を得た。

【0043】-実施例19-

実施例1と同様の反応器に、平均分子量10000のポリエチレングリコール70重量部、無水コハク酸1.54重量部を仕込んで、窒素気流下、90℃まで昇温し、1時間攪拌した。次に、マレイン酸13.9重量部を加えて熔融混合させ、昇温して、140~141℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体19のナトリウム塩水溶液を得た。

【0044】-実施例20-

平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコールの代わりに、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコールを用い、温度を145~146℃に保ち、アクリル酸と開始剤を2時間にわたって連続的に滴下した以外は実施例14と同様にして、グラフト重合体20のナトリウム塩水溶液を得た。

【0045】-比較例1-

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール100重量部、水200重量部、硫酸銅(II)一水和物0.024重量部を仕込んで、窒素気流下、還流温度に加熱し、次に、アクリル酸12.5重量部、31%過酸化水素水溶液40.3重量部、48%水酸化ナトリウム水溶液108.33重量部を、別々に2時間にわたって連続的に滴下した。その後20分間、還流温度で攪拌を続けた。冷却後、48%水酸化ナトリウム水溶液23.44重量部を加えて比較重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0046】-比較例2-

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール25重量部、水50重量部を仕込んで、窒素気流

下、90℃に加熱し、次に、ベンゾイルパーオキサイド1重量部をアクリル酸25重量部に溶かした溶液を30分間にわたって連続的に滴下した。その後2時間、90℃で攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、比較重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。

【0047】-比較例3-

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール40重量部を仕込んで、窒素気流下、90℃に加熱し、次に、ベンゾイルパーオキサイド0.5重量部をアクリル酸10重量部に溶かした溶液を30分間にわたって連続的に滴下した。その後2時間、90℃で攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、比較重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。

【0048】-比較例4-

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のエチレンオキサイド/プロピレンオキサイドランダム共重合体(60/40モル比)54重量部を仕込んで、窒素気流下、攪拌しながら150℃に加熱し、次に、上記のポリエーテル11重量部とアクリル酸20重量部の混合液と、上記のポリエーテル15重量部とt-ブチルパーオキ1重量部の混合液を別々に、1時間30分間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、比較重合体4のナトリウム塩水溶液を得た。

【0049】-実施例21-

実施例および比較例で得られたポリマーのグラフト率(ポリエーテルにグラフトしていないホモポリマーの量)は、酸型の重合体のベンゼンへの溶解性をみることによって調べた。通常、ポリアクリル酸、アクリル酸/マレイン酸共重合体等のポリカルボン酸は、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等の溶剤には溶解しない。

【0050】まず、次のように重合体を準備した。

【0051】実施例1~20と、比較例3、4は、重合後水酸化ナトリウム水溶液で中和する前のグラフト重合体1~20および比較重合体3、4をそのまま用いた。

【0052】比較例1で得られた重合体は、強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、カルボン酸ナトリウムを酸型にしたものを乾燥し、水分を除去して比較重合体1を得た。

【0053】比較例2で得られた重合体は、重合後水酸化ナトリウム水溶液で中和する前の水溶液を乾燥し、水分を除去して比較重合体2を得た。

【0054】次に、準備した重合体10重量部に対し、ベンゼンを90重量部加え、攪拌しながら還流温度まで加熱し、1時間攪拌を続けた。冷却後、ベンゼン溶液の様子を目視観察した。

【0055】実施例1~20のグラフト重合体1~20は、濁りのない透明な液体であった。一方、比較例1~4の比較重合体1~4は沈澱物があった。比較例1~4の比較重合体は、ポリエーテルにグラフトしていないポリアクリル酸ホモポリマーが多く生成していた。

【0056】-実施例22-

上記実施例1、5、8、11、20のグラフト重合体1、5、8、11、20のナトリウム塩および比較例1~3の比較重合体1~3のナトリウム塩の界面活性剤との相溶性を調べた。25℃および0℃それぞれの温度での相溶性を、均一で濁りがなく透明である場合を○、分離する、濁りがある、または不透明である場合を×として、評価した。結果を表1~3に示した。

【0057】実施例のグラフト重合体は界面活性剤と優れた相溶性を示したが、比較例1~3の比較重合体は、界面活性剤への相溶性はポリアクリル酸ナトリウムと同様乏しく、ポリエーテルにグラフトしていないポリアクリル酸ホモポリマーが多く生成していることが確認された。

【0058】

【表1】

10

20

30

配合組成					
グラフト重合体5	20				
グラフト重合体8		20			
比較重合体1			10		
PSA ¹⁾				2	
ソフタノール90 ²⁾	30	30	30	30	30
SDS ³⁾	10	10	10	10	10
エタノール	10	10	10	10	10
水	30	30	40	48	50
25℃での相溶性	○	○	×	×	○
0℃での相溶性	○	○	×	×	○

1) ポリアクリル酸ナトリウム (Mw4500)

2) 例日本触媒製ポリオキシエチレン第2級高級アルコールエーテル (曇点56℃ HLB13.3)

3) ドデシル硫酸ナトリウム

【0059】

【表2】

配合組成							
グラフト重合体 1	1 7						
グラフト重合体 1 1		1 7					
グラフト重合体 2 0			1 7				
比較重合体 1				7			
比較重合体 2					7		
比較重合体 3						1 7	
PSA ¹⁾							5
POE・R ²⁾	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
AES ³⁾	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
エタノール	4	4	4	4	4	4	4
水	3 5	3 5	3 5	4 5	4 5	3 5	4 7
25℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×
0℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×

1) ポリアクリル酸ナトリウム (Mw 4500)

2) ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル (曇点 56℃、HLB 13.8)

3) ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム

配合組成							
グラフト重合体 1	1 3						
グラフト重合体 1 1		1 3					
グラフト重合体 2 0			1 3				
比較重合体 1				5			
比較重合体 2					5		
比較重合体 3						1 3	
P S A ¹⁾							4
A E S ³⁾	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3
D B S ⁴⁾	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3
エタノール							
水	6 1	6 1	6 1	6 9	6 9	6 1	7 0
25℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×
0℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×

1) ポリアクリル酸ナトリウム (Mw 4500)

3) ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム

4) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0061】-参考例1~3-

(本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体の分散剤としての評価) 上記実施例1のグラフト重合体および比較例1、4の比較重合体1、4を分散剤として評価した。

【0062】軽質炭酸カルシウム (ブリリアント#1500:白石工業株式会社製の商品名) / 水 = 60 / 40 (重量比) となるよう調整したスラリーに、グラフト重合体および比較重合体を添加し、攪拌して調整したスラ

リーの粘度を、B型回転粘度系で測定し、センチボイズの単位で示した。なお、グラフト重合体を添加しないときは、スラリーは流動性がほとんどなく、粘度測定は不可能であった。結果を表4に示した。実施例のグラフト重合体は、比較例の比較重合体に比べ、分散剤として良好な性能を示し、炭酸カルシウムスラリーを低添加量で低粘度化した。

【0063】

【表4】

	分散剤	添加量 (重量% 対炭酸カルシウム)			
		0. 2 0	0. 2 5	0. 3 0	0. 3 5
参考例 1	グラフト重合体 1	3 3 7 0	2 0 3 0	1 4 6 0	1 1 6 0
参考例 2	比較重合体 1	測定不可	測定不可	4 1 2 0	2 8 6 0
参考例 3	比較重合体 4	測定不可	測定不可	測定不可	3 8 0 0

【0064】-参考例4～7-

(本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体の水処理剤としての評価) 上記実施例 5、13、20 のグラフト重合体および比較例 4 の比較重合体 4 を水処理剤として、スケール防止性能を評価した。

【0065】容量 225ml のガラスビンに水 170g を入れ、1.56% 塩化カルシウム 2 水塩水溶液 10g、および、上記実施例のグラフト重合体の 0.02% 水溶液 3g を混合し、さらに 3% 重炭酸ナトリウム水溶液 10g および水 7g を加えて全量を 200g とした。得られた炭酸カルシウム 530ppm の過飽和水溶液を密栓して 70℃ で 3 時間加熱処理をした。冷却した後、沈澱物を孔径 0.1μm メンブランフィルターでろ過

し、ろ液を JIS K0101 に従って分析し、下式により炭酸カルシウム抑制率 (%) を求めた。結果を表 5 に示した。

$$\text{【0066】スケール抑制率 (\%)} = (C - B) / (A - B) \times 100$$

A : 試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度

B : スケール防止剤無添加で試験した、ろ液中のカルシウム濃度

C : 試験後の、ろ液中のカルシウム濃度

実施例のグラフト重合体は、比較例の比較重合体に比べ、水処理剤として良好な性能を示した。

【0067】

【表 5】

	水処理剤	スケール抑制率 (%)
参考例 4	グラフト重合体 5	55
参考例 5	グラフト重合体 13	52
参考例 6	グラフト重合体 20	60
参考例 7	比較重合体 4	5

【0068】-参考例8-

(本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体を架橋してなる吸水性樹脂の評価) 実施例 1 と同様の反応器に、平均分子量 7500 のポリエチレングリコール 70 重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で 150℃ まで昇温した。次に、温度を 15

0～152℃ に保ちながら、アクリル酸 26.5 重量部、t-ブチルパーオキサイド 0.6 重量部を別々に、1 時間にわたって連続的に滴下し、その後 30 分攪拌を続け、グラフト重合体を得た。得られたグラフト重合体のうち 13.7 重量部に対し、48% 水酸化ナトリウム水溶液 4.8 重量部、水 12 重量部を加え、攪拌しなが

ら還流温度に加熱し、均一に溶解させた後、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコールEX-830：ナガセ化成工業株式会社製の商品名）0.8重量部を加えて90℃で4時間加熱しゲルを得た。つぎに、得られたゲルを90℃で12時間減圧乾燥し、粉碎して吸水性樹脂を得た。

【0069】吸水性樹脂の吸水倍率を測定したところ、純水で104倍、生理食塩水で34倍、海水で20倍であり、耐塩性の高いものであった。

【0070】

【発明の効果】本発明の水溶性グラフト重合体の製造方法によると、エチレンオキサイドを主成分とするポリエーテルに、（メタ）アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体を、カルボン酸密度が高く、かつグラフト効率高い、いいかえるとポリエーテルにグラフトしていないモノエチレン性不飽和単量体の重合体が少ない水溶性グラフト重合体を、容易に効率よく製造することができる。